

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004417

International filing date: 14 March 2005 (14.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-076047
Filing date: 17 March 2004 (17.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

14. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月17日

出願番号
Application Number: 特願2004-076047

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

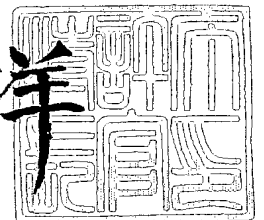
JP 2004-076047

出願人
Applicant(s): 出光興産株式会社

2005年 4月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



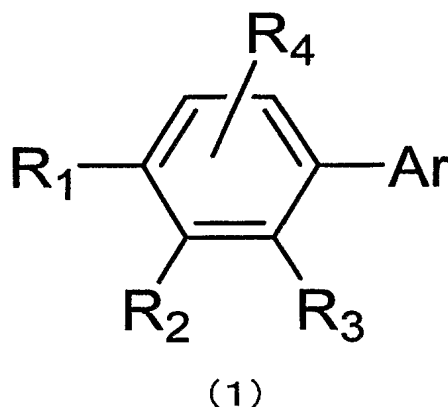
【書類名】 特許願
【整理番号】 IK10503
【提出日】 平成16年 3月17日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H05B 33/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 荒金 崇士
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 岩隈 俊裕
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 池田 秀嗣
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 中村 浩昭
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 渡辺 隆佐
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地
 【氏名】 池田 潔
【特許出願人】
 【識別番号】 000183646
 【氏名又は名称】 出光興産株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100078732
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 大谷 保
【選任した代理人】
 【識別番号】 100081765
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 東平 正道
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 003171
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0000937
 【包括委任状番号】 0000761

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

下記一般式 (1) で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【化 1】



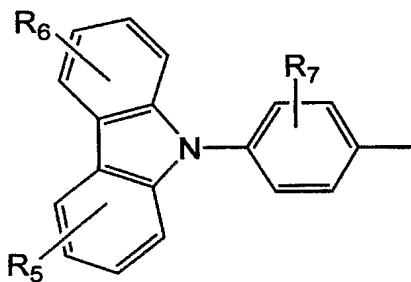
[Ar は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基、置換基を有してもよいカルバゾリル基、置換基を有してもよいカルバゾリルフェニル基から選ばれる基である。

R₁ は下記一般式 (2) 又は (3) で表される基である。

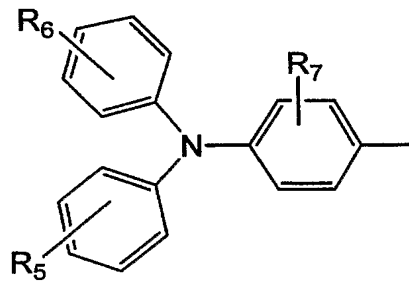
R₂ 及び R₃ の少なくとも一方は下記一般式 (2) 又は (3) で表される基であり、残りは下記一般式 (2)、下記一般式 (3)、水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基である。

R₄ は水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基である。

【化 2】



(2)



(3)

(R₅、R₆ 及び R₇ は、それぞれ独立に水素原子又は置換基である。)

【請求項 2】

前記一般式 (1) において、R₂ 及び R₃ の一方が前記一般式 (2) 又は (3) で表される基であり、残りは前記一般式 (2) で表される基、前記一般式 (3) で表される基、水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 3】

前記 R₂ 又は R₃ と、R₁ とが、前記一般式 (2) で表される基である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 4】

前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料が、有機エレクトロルミネッセンス素子

の発光層に含まれるホスト材料である請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項 5】

陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記発光層がホスト材料とりん光性の発光材料を含有し、該ホスト材料が請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

陰極と有機薄膜層との界面領域に、還元性ドーパントが添加されている請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【書類名】明細書

【発明の名称】有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及びそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、特に、発光効率が高く、耐熱性に優れ、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C.W. Tang, S.A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ（Applied Physics Letters）, 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、又は正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

有機EL素子の発光材料としてはトリス（8-キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ジスチリルアアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3等参照）。

また、近年、有機EL素子の発光層に蛍光材料の他に、りん光材料を利用することも提案されている（例えば、非特許文献1、非特許文献2参照）。このように有機EL素子の発光層において有機りん光材料の励起状態の一重項状態と三重項状態とを利用し、高い発光効率が達成されている。有機EL素子内で電子と正孔が再結合する際にはスピン多重度の違いから一重項励起子と三重項励起子とが1:3の割合で生成すると考えられているので、りん光性の発光材料を用いれば蛍光のみを使った素子に比べて3~4倍の発光効率の達成が考えられる。

【0003】

このような有機EL素子においては、3重項の励起状態又は3重項の励起子が消光しないように順次、陽極、正孔輸送層、有機発光層、電子輸送層（正孔阻止層）、電子輸送層、陰極のように層を積層する構成が用いられ、有機発光層にホスト化合物とりん光発光性の化合物が用いられてきた（例えば、特許文献4、特許文献5参照）。これらの特許文献ではホスト化合物として4, 4-N, N-ジカルバゾールビフェニルが用いられているが、この化合物はガラス転移温度が110℃以下であり、さらに対称性が良すぎるために結晶化しやすく、また、素子の耐熱試験を行なった場合、短絡や、画素欠陥が生じるという問題があった。

また、その蒸着の際には、異物や電極の突起が存在する箇所等で結晶成長が生じ、耐熱試験前の初期状態より、欠陥が生じ、経時的に増加することも見出された。また、3回対称性を保有するカルバゾール誘導体もホストとして用いられている。しかし、これらも対

称性がよいので、蒸着の際、異物や電極突起の存在する箇所等で結晶が成長し、耐熱試験前の初期状態より欠陥が生じ、経時適に増加することは免れていない。

さらに、有機発光層にホスト化合物とりん光発光性の化合物が用いられてきた特許が開示されている（例えば、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10等参照）。特許文献6では耐熱性は改善されているが、化合物を構成するフェニレン構造において、大部分がパラ位で結合する結合様式をとり、メタ位での結合が中心のベンゼン環のみであるので依然として対称性が良く、結晶化の問題が免れなかった。また、特許文献7、特許文献8では、カルバゾール骨格に加え、さらにトリアジン骨格等の複素環骨格を導入したホスト材料が開示されているが、カルバゾール骨格からフェニレンを介してパラ位でトリアジン環が結合しているため、化合物の直線性が高く、ホストの3重項励起状態のエネルギーが小さくなり、ホストからりん光発光性ドーパントへエネルギーが伝達されにくく、特に青色りん光発光性素子では発光効率の低下を引起こすという問題があった。さらに、特許文献9及び特許文献10では、化合物を構成するフェニレン構造において、ベンゼン環にジアリールアミノフェニル基とアリール基がメタ位で結合する構造とすることで寿命と耐熱性が改善されているが、実用的には不十分であった。

【0004】

【特許文献1】特開平8-239655号公報

【特許文献2】特開平7-138561号公報

【特許文献3】特開平3-200289号公報

【特許文献4】米国特許第6,097,147号明細書

【特許文献5】国際公開WO01/41512号公報

【特許文献6】特開平2003-31371号公報

【特許文献7】特開平2002-193952号公報

【特許文献8】EP1202608号明細書

【特許文献9】特開平10-237438号公報

【特許文献10】国際公開WO01/72927号公報

【非特許文献1】D.F.O'Brien and M.A.Baldo et al "Improved energy transfer in electrophosphorescent devices" Applied Physics letters Vol. 74 No.3, pp442-444, January 18, 1999

【非特許文献2】M.A.Baldo et al "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence" Applied Physics letters Vol. 75 No. 1, pp4-6, July 5, 1999

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、耐熱性に優れ、長寿命である有機EL素子用材料及びそれを用いた有機EL素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

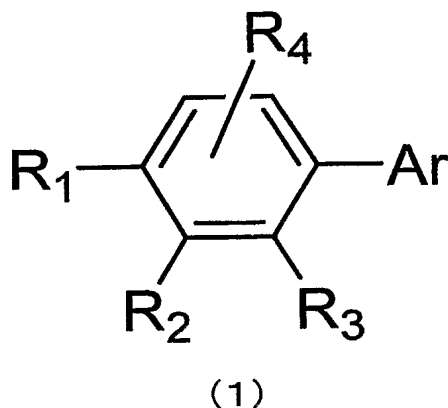
【0006】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記一般式(1)で表されるような分子量が大きく、立体障害の大きい化合物をホスト材料として用いることにより、高効率、高耐熱かつ長寿命である有機EL素子が得られることを見出し、本発明を解決するに至った。

【0007】

すなわち、本発明は、下記一般式(1)で表される化合物からなる有機EL素子用材料を提供するものである。

【化1】



【0008】

[Arは置換基を有してもよい核炭素数6～24のアリール基、置換基を有してもよいカルバゾリル基、置換基を有してもよいカルバゾリルフェニル基から選ばれる基である。

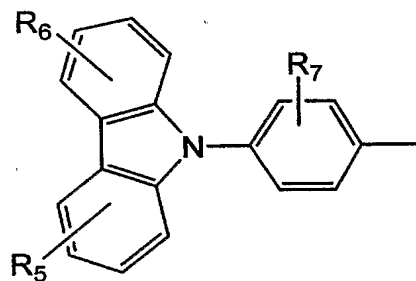
R₁は下記一般式(2)又は(3)で表される基である。

R₂及びR₃の少なくとも一方は下記一般式(2)又は(3)で表される基であり、残りは下記一般式(2)、下記一般式(3)、水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数6～24のアリール基である。

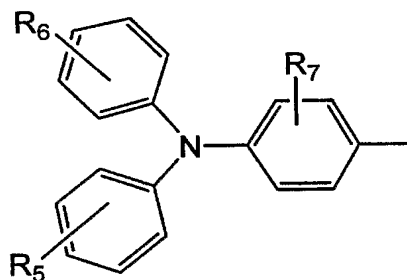
R₄は水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数6～24のアリール基である。

【0009】

【化2】



(2)



(3)

(R₅、R₆及びR₇は、それぞれ独立に水素原子又は置換基である。)]

【0010】

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、前記有機EL素子用材料を含有する有機EL素子を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

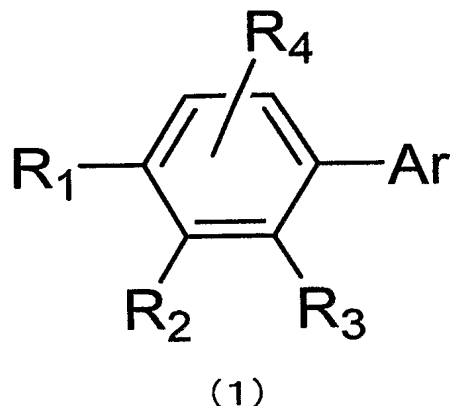
本発明の有機EL素子用材料を用いた有機EL素子は、発光効率が高く、耐熱性に優れ、長寿命である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の有機EL素子材料は、下記一般式(1)で表される化合物からなる。

【化 3】



【0013】

一般式 (1) において、Ar は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 (好ましくは核炭素数 6 ~ 18) のアリール基、置換基を有してもよいカルバゾリル基、置換基を有してもよいカルバゾリルフェニル基から選ばれる基である。

【0014】

置換基を有していてもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、2, 3-ジフェニルフェニル基、2, 4-ジフェニルフェニル基、2, 5-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、3, 4-ジフェニルフェニル基、3, 5-ジフェニルフェニル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、o-クメニル基、m-クメニル基、p-クメニル基、2, 3-キシリル基、3, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、メシチル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基等が挙げられる。

これらの中で、特に、フェニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、2, 3-ジフェニルフェニル基、2, 4-ジフェニルフェニル基、2, 5-ジフェニルフェニル基、2, 6-ジフェニルフェニル基、3, 4-ジフェニルフェニル基、3, 5-ジフェニルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、9-カルバゾリル基、4-(9-カルバゾリル)フェニル基が好ましい。

【0015】

アリール基、カルバゾリル基、カルバゾリルフェニル基の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、ヘテロアリール基、アラルキル基、アリールオキシ基、アルコシキカルボニル基等が挙げられ、炭素数 1 ~ 20 の直鎖、分岐又は環状のアルキル基又はアルコキシ基、炭素数 1 ~ 20 のアリール基又はヘテロアリール基が好ましく、さらに好ましくは炭素数 1 ~ 8 のアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル

基、i s o - プロピル基、t e r t - ブチル基、n - オクチル基、n - デシル基、n - ヘキサデシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

【0016】

一般式 (1) において、 R_1 は下記一般式 (2) 又は (3) で表される基である。

一般式 (1) において、 R_2 及び R_3 の少なくとも一方は下記一般式 (2) 又は (3) で表される基であり、残りは下記一般式 (2)、下記一般式 (3)、水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基である。

【0017】

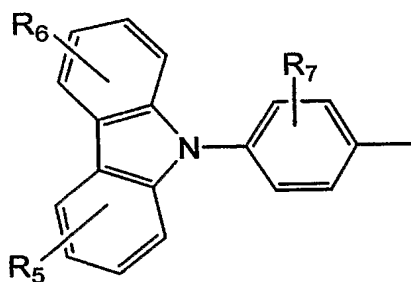
前記 R_2 及び R_3 の置換基を有していてもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基の例としては、前記 A_r で挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。また、置換基も同様のものが挙げられる。

一般式 (1) において、 R_4 は水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基である。

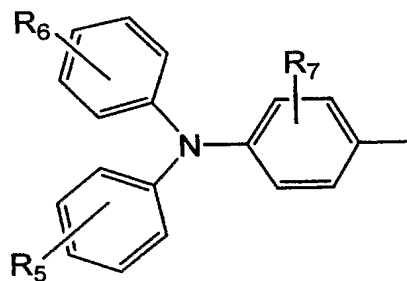
前記 R_4 の置換基を有していてもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基の例としては、前記 A_r で挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。また、置換基も同様のものが挙げられる。

【0018】

【化 4】



(2)



(3)

【0019】

一般式 (2) 及び (3) において、 R_5 、 R_6 及び R_7 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基である。

この置換基としては、前記 A_r で挙げたものと同様のものが挙げられ、好ましい例も同様である。

【0020】

本発明の有機 EL 素子用材料は、前記一般式 (1) において、 R_2 及び R_3 の一方が前記一般式 (2) 又は (3) で表される基であり、残りは前記一般式 (2) で表される基、前記一般式 (3) で表される基、水素原子又は置換基を有してもよい核炭素数 6 ~ 24 のアリール基であると好ましい。

また、前記 R_2 又は R_3 と、 R_1 とが、前記一般式 (2) で表される基であると好ましい。

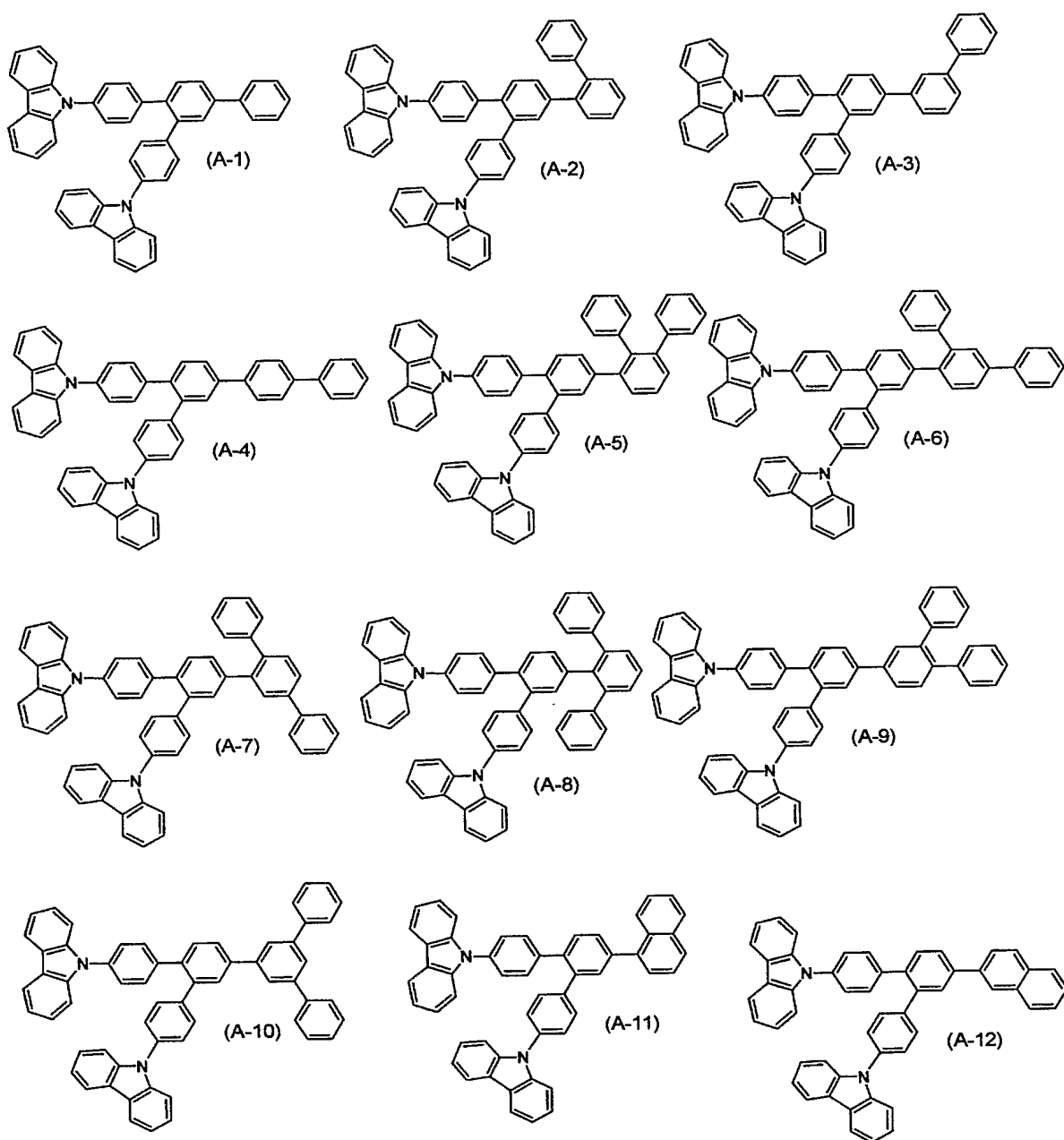
。

また、本発明の有機 EL 素子用材料は、有機 EL 素子のホスト材料であると好ましい。

【0021】

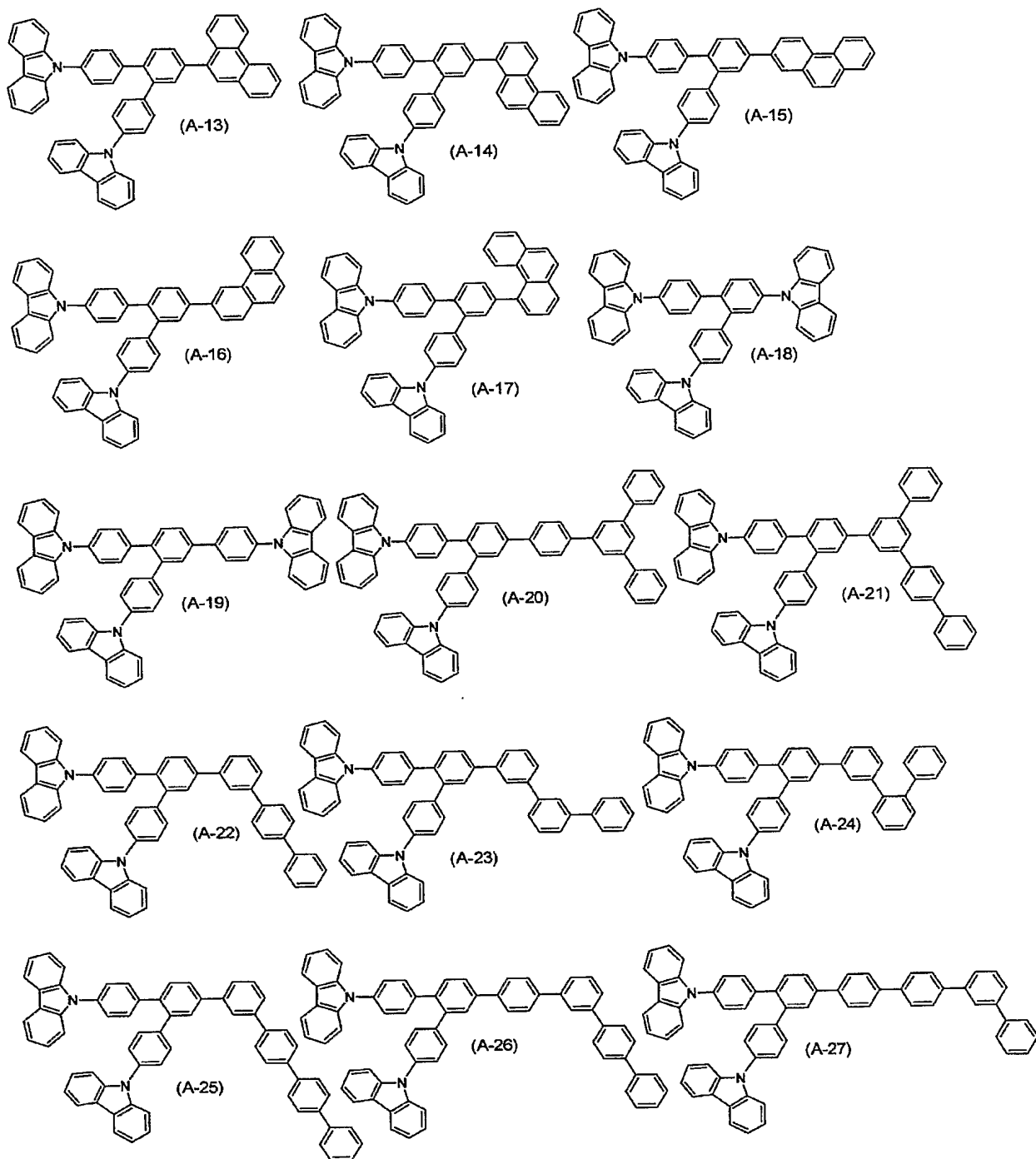
本発明の一般式 (1) で表される化合物からなる有機 EL 素子用材料の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。

【化5】



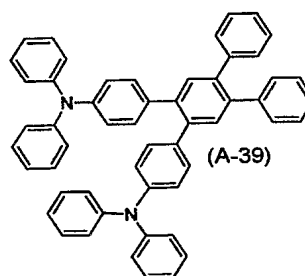
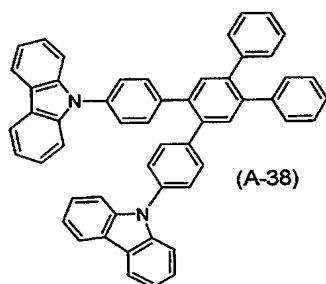
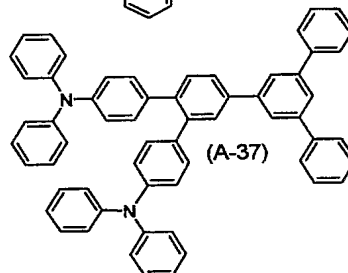
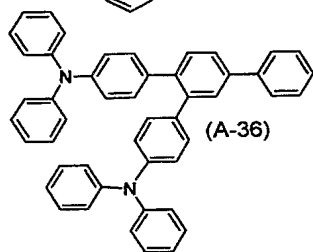
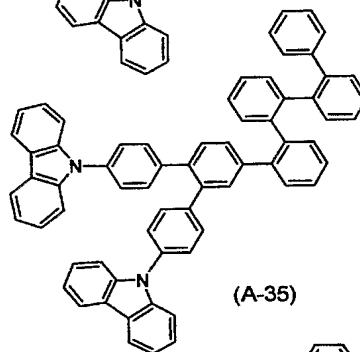
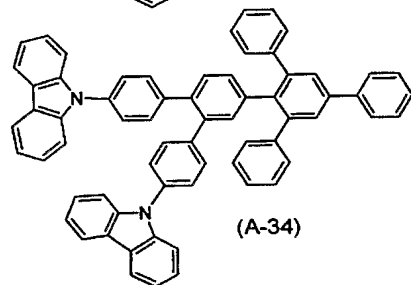
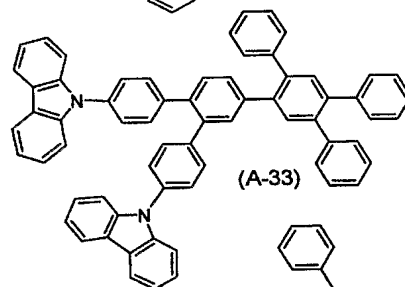
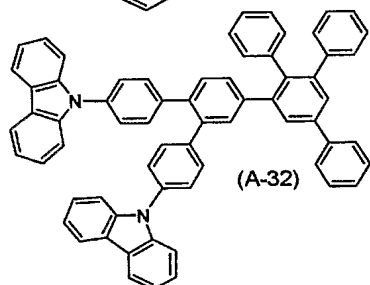
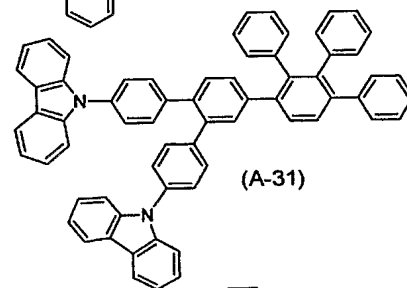
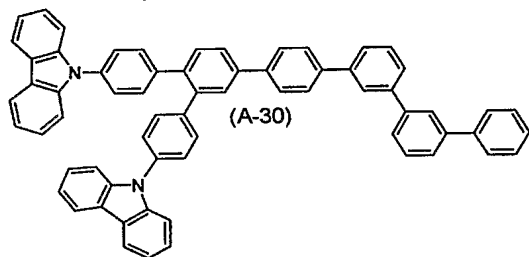
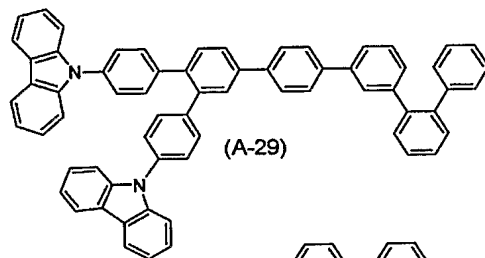
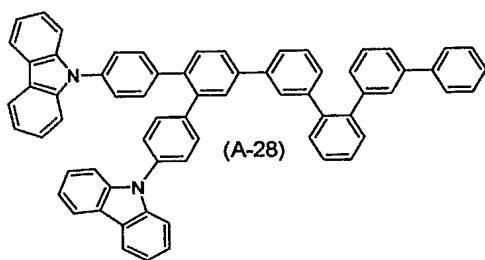
【0022】

【化 6】



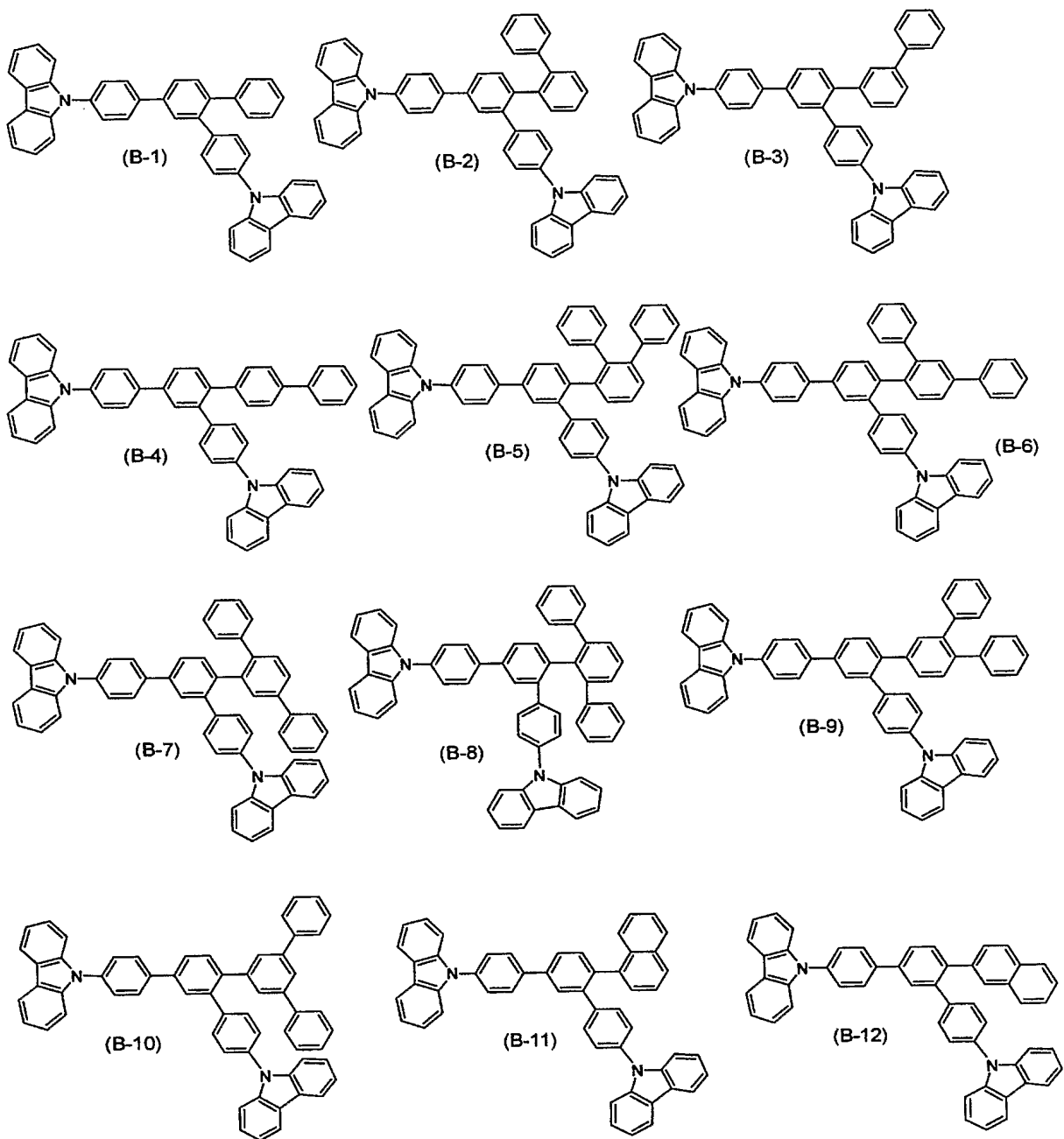
【0023】

【化7】



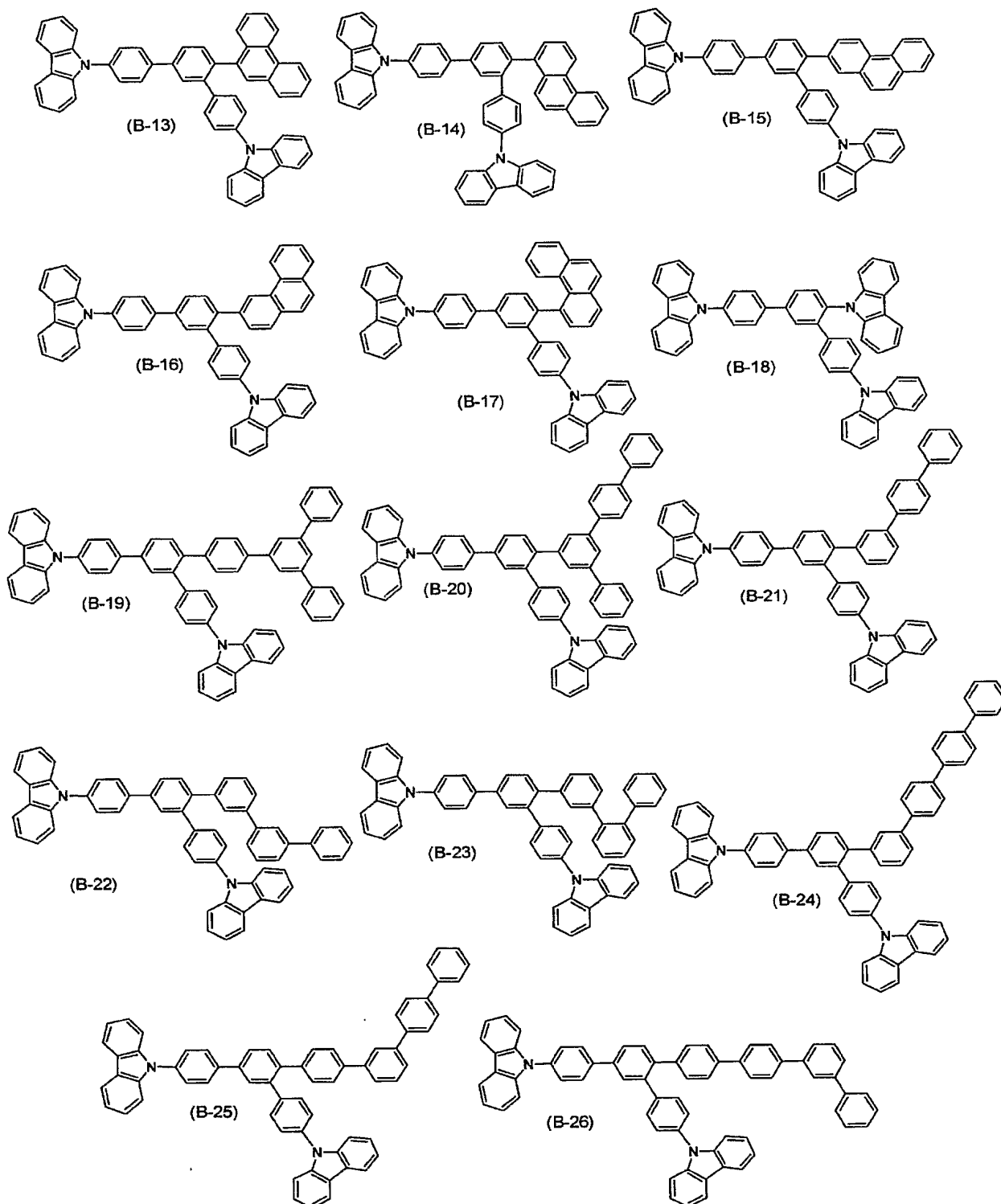
【0024】

【化 8】



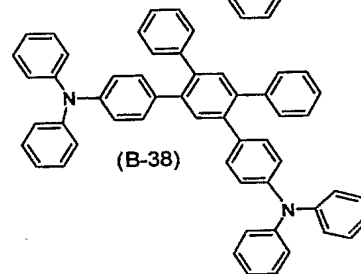
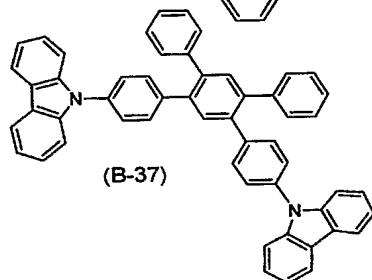
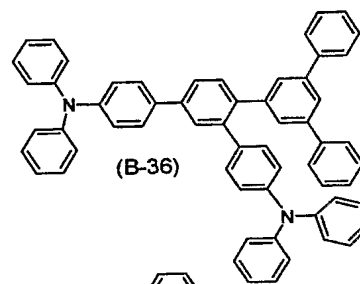
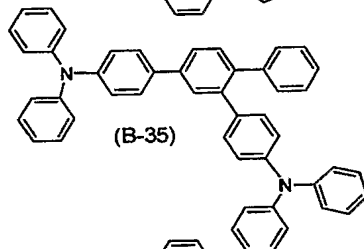
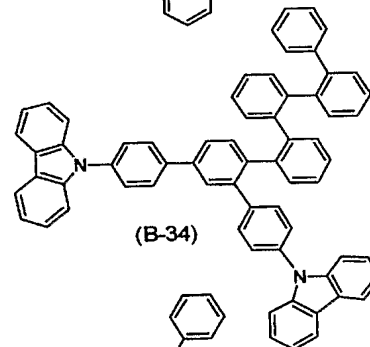
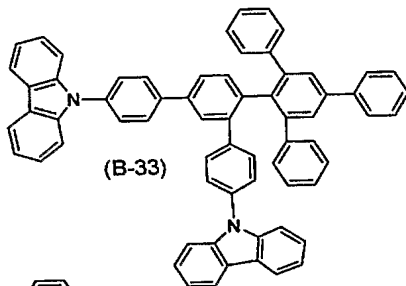
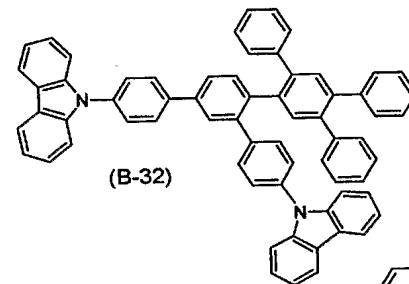
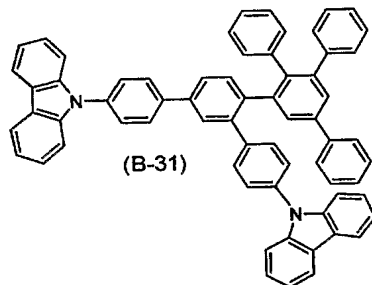
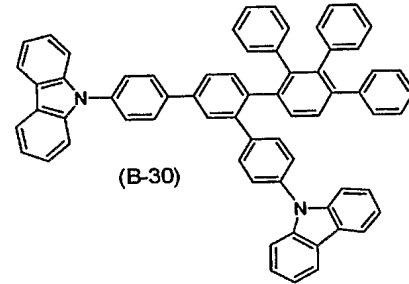
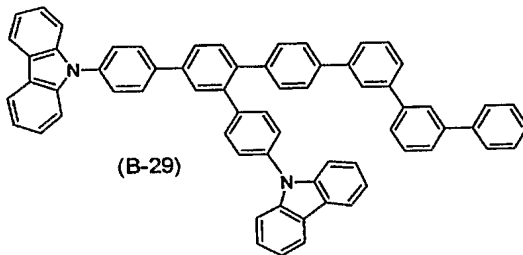
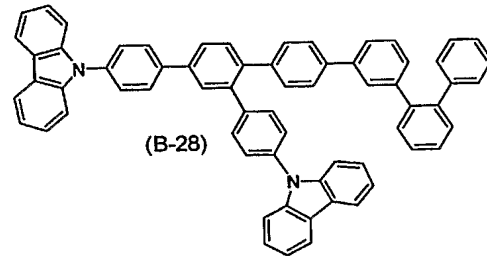
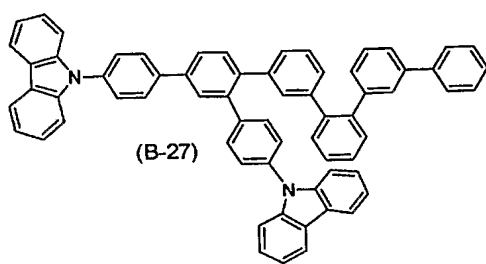
【0025】

【化9】



【0026】

【化 10】



【0027】

次に、本発明の有機EL素子について説明する。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層か

らなる有機薄膜層が挟持されている有機EL素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、本発明の前記有機EL素子用材料を含有する。

本発明の有機EL素子は、単層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有してもよい。また、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力及び電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、陽極／正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／陰極、陽極／発光層／電子注入層（電子輸送層）／陰極、陽極／正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／電子注入層（電子輸送層）／陰極、陽極／正孔注入層（正孔輸送層）／発光層／正孔阻止層／電子注入層（電子輸送層）／陰極、等の多層構成で積層したものが挙げられる。

【0028】

本発明の有機EL素子においては、発光層又は正孔注入層（正孔輸送層）が本発明の有機EL素子用材料を含有すると好ましく、発光層が前記有機EL素子用材料を含有するとさらに好ましい。

本発明で用いる一般式（1）で表される化合物は、正孔輸送性に優れ、安定に正孔注入ができる上、ガラス転移点が高く（好ましくは120～160℃）、発光材料と相互作用しにくく、相互作用により生じる無輻射遷位が避けられるため、有機EL素子の有機薄膜層の少なくとも一層に含有させると、有機EL素子の輝度、耐熱性、寿命、発光効率が向上する。

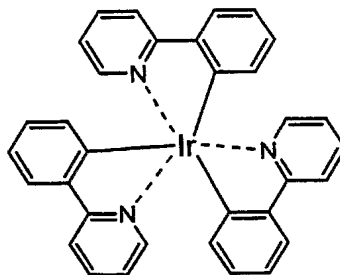
また、本発明の有機EL素子は、前記発光層がホスト材料とりん光性の発光材料を含有し、該ホスト材料が本発明の一般式（1）で表される化合物からなる有機EL素子用材料であると好ましい。

前記りん光性の発光材料としては、りん光量子収率が高く、発光素子の外部量子効率をより向上させることができる点で、Ir、Ru、Pd、Pt、Os及びReからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む金属錯体であることが好ましい。この理由は、りん光性の発光材料がこれらの金属錯体であれば、ホスト材料として一般式（1）で表される化合物を用いた場合、該化合物からの三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。

【0029】

前記りん光性の発光材料としてより具体的には、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム、トリス（2-フェニルピリジン）ルテニウム、トリス（2-フェニルピリジン）パラジウム、トリス（2-フェニルピリジン）白金、トリス（2-フェニルピリジン）オスミウム、トリス（2-フェニルピリジン）レニウム、オクタエチル白金ポルフィリン、オクタフェニル白金ポルフィリン、オクタエチルパラジウムポルフィリン、オクタフェニルパラジウムポルフィリン、ビス（4, 6-ジフルオロフェニルピリジン）ピコリナートイリジウム等の金属錯体が挙げられ、より効果的にエネルギー移動を行い蛍光発光させるために、Irを含む金属錯体、例えば、下記の構造で表されるトリス（2-フェニルピリジン）イリジウムであると好ましい。

【化11】



【0030】

また、前記金属錯体の配位子の少なくとも一つが、フェニルピリジン骨格、ビピリジル骨格又はフェナントロリン骨格を有することが好ましい。この理由は、これらの電子吸引性の骨格を分子内に有することにより、カルバゾール誘導体の三重項から効果的にエネルギーを移動させることができるためである。特にこれらの骨格のうち、りん光性の発光材料として、トリス（2-フェニルピリジン）イリジウム等のフェニルピリジン骨格を有することがより好ましい。

また、前記りん光性の発光材料の配合量は、前記一般式（1）の化合物100重量部に對して、0.1～30重量部とすることが好ましく、0.5～20重量部とするとさらに好ましく、1～15重量部とすると特に好ましい。この理由は、りん光性の発光材料の配合量が0.1重量部以上であると添加効果が発現し、前記一般式（1）の化合物の三重項励起子から効果的にエネルギーを移動させることができ、前記りん光性の発光材料が30重量部以下であると、りん光性の発光材料を均一に配合することが容易で、発光輝度がばらつくことがないためである。

【0031】

本発明の有機EL素子において、前記正孔注入層（正孔輸送層）に含まれる公知の正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフタロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、及びポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】

前記公知の正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-フェニル-4, 4'-ジアミン、N, N, N', N'-(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジナフチル-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、N, N'-(メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N'-ジ(ナフチル-1-イル)-N, N'-ジフェニル-4, 4'-ベンジジン、N, N, N', N', -テトラキス(ジフェニル-4-イル)-4, 4'-ベンジジン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアニン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-O-GaPc等のフタロシアニン誘導体およびナフタロシアニン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0033】

本発明の有機EL素子において、前記公知の電子注入層（電子輸送層）に含まれる電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層又は発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、

アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電荷注入性を向上させることもできる。

前記公知の電子注入材料の中で、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。

【0034】

前記金属錯体化合物の例としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0035】

前記含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-チアジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1, 3, 4-トリアゾール、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-トリアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0036】

本発明の有機EL素子においては、発光層と電極との間に無機化合物層を電荷注入性向上のために設けてもよい。このような無機化合物層としては、アルカリ金属化合物(フッ化物、酸化物など)、アルカリ土類金属化合物などがあり、具体的には、LiF、Li₂O、RaO、SrO、BaF₂、SrF₂などが挙げられる。

また、発光層と、陰極との間に、厚さ5nm~5μmの正孔阻止層を形成すると好ましい。このように正孔阻止層を設けることにより、有機発光層への正孔の閉じ込め性が向上し、高い発光輝度が得られたり、低電圧駆動が可能となる。公知の正孔阻止材料としては、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンや、2, 9-ジエチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン等が挙げられるが、アルカリ金属、例えば、LiやCsをさらに含有することが好ましい。このように、正孔阻止層にアルカリ金属と、正孔阻止層の構成材料とを組み合わせることにより、有機EL素子の駆動に際し、著しく低電圧化が図れるとともに、長寿命化を図ることもできる。なお、アルカリ金属を含有させる場合、その含有量を正孔阻止層の全体量を100重量%としたときに、0.01~30重量%とすることが好ましく、0.05~20重量部とするとさらに好ましく、0.1~15重量部とすると特に好ましい。この理由は、かかるアルカリ金属の含有量が0.01重量%以上であれば添加効果が確実に発現し、含有量が30重量%以

下であればアルカリ金属の分散性が不均一になったり、発光輝度がばらつく場合がないためである。

【0037】

本発明の有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4 eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等及びそれらの合金、ITO基板、NES A基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4 eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0038】

また、本発明の有機EL素子においては、陰極と有機薄膜層との界面領域に、還元性ドーパントが添加されてなると好ましい。

前記還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属錯体、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、アルカリ土類金属錯体、アルカリ土類金属化合物、希土類金属、希土類金属錯体、及び希土類金属化合物等から選ばれた少なくとも一種類が挙げられる。

【0039】

前記アルカリ金属としては、Na（仕事関数：2.36 eV）、K（仕事関数：2.28 eV）、Rb（仕事関数：2.16 eV）、Cs（仕事関数：1.95 eV）等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。これらのうち好ましくはK、Rb、Cs、さらに好ましくはRb又はCsであり、最も好ましくはCsである。

前記アルカリ土類金属としては、Ca（仕事関数：2.9 eV）、Sr（仕事関数：2.0~2.5 eV）、Ba（仕事関数：2.52 eV）等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

前記希土類金属としては、Sc、Y、Ce、Tb、Yb等が挙げられ、仕事関数が2.9 eV以下のものが特に好ましい。

以上の金属のうち好ましい金属は、特に還元能力が高く、電子注入域への比較的少量の添加により、有機EL素子における発光輝度の向上や長寿命化が可能である。

【0040】

前記アルカリ金属化合物としては、 Li_2O 、 Cs_2O 、 K_2O 等のアルカリ酸化物、 LiF 、 NaF 、 CsF 、 KF 等のアルカリハロゲン化物等が挙げられ、 LiF 、 Li_2O 、 NaF のアルカリ酸化物又はアルカリフッ化物が好ましい。

前記アルカリ土類金属化合物としては、 BaO 、 SrO 、 CaO 及びこれらを混合した $Ba_x Sr_{1-x}O$ ($0 < x < 1$) や、 $Ba_x Ca_{1-x}O$ ($0 < x < 1$) 等が挙げられ、 BaO 、 SrO 、 CaO が好ましい。

前記希土類金属化合物としては、 YbF_3 、 ScF_3 、 ScO_3 、 Y_2O_3 、 Ce_2O_3 、 GdF_3 、 TbF_3 等が挙げられ、 YbF_3 、 ScF_3 、 TbF_3 が好ましい。

【0041】

前記アルカリ金属錯体、アルカリ土類金属錯体、希土類金属錯体としては、それぞれ金属イオンとしてアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、希土類金属イオンの少なくとも一つ含有するものであれば特に限定はない。また、配位子にはキノリノール、ベンゾキノリノール、アクリジノール、フェナントリジノール、ヒドロキシフェニルオキサゾール、ヒドロキシフェニルチアゾール、ヒドロキシジアリールオキサジアゾール、ヒドロキシジアリールチアジアゾール、ヒドロキシフェニルピリジン、ヒドロキシフェニルベンゾイミダゾール、ヒドロキシベンゾトリアゾール、ヒドロキシフルボラン、ビピリジル、

フェナントロリン、フタロシアニン、ポルフィリン、シクロペンタジエン、 β -ジケトン類、アゾメチン類、及びそれらの誘導体などが好ましいが、これらに限定されるものではない。

【0042】

還元性ドーパントの添加形態としては、前記界面領域に層状又は島状に形成すると好ましい。形成方法としては、抵抗加熱蒸着法により還元性ドーパントを蒸着しながら、界面領域を形成する発光材料や電子注入材料である有機物を同時に蒸着させ、有機物中に還元ドーパントを分散する方法が好ましい。分散濃度としてはモル比で有機物：還元性ドーパント＝100：1～1：100、好ましくは5：1～1：5である。

還元性ドーパントを層状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を層状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは層の厚み0.1～15 nmで形成する。

還元性ドーパントを島状に形成する場合は、界面の有機層である発光材料や電子注入材料を島状に形成した後に、還元ドーパントを単独で抵抗加熱蒸着法により蒸着し、好ましくは島の厚み0.05～1 nmで形成する。

【0043】

本発明の有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において十分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルフォン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

【0044】

本発明の有機EL素子は、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても十分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nm～10 μ mの範囲が適しているが、10 nmから0.2 μ mの範囲がさらに好ましい。

湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂及びそれらの共重合体、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂が挙げられる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等が挙げられる。

【実施例】

【0045】

次に、実施例を用いて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

中間体合成例 1 (4-(カルバゾリル-9-イル)フェニルボロン酸: (中間体A))

4-ブロモヨードベンゼン (東京化成社製) 254g、カルバゾール (東京化成社製) 100g、ヨウ化銅 (和光純薬社製) 1g、りん酸カリウム (和光純薬社製) 267g を 1, 4-ジオキサン (和光純薬社製) 500ml に懸濁し、トランス-1, 2-シクロヘキサンジアミン 7ml を加え、アルゴン雰囲気下、14時間加熱還流した。

反応溶液を室温まで冷却し、塩化メチレン、水を加え、二層分離した後、有機層を 5% 塩酸、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を減圧留去後、エタノール 500ml を加え、析出した結晶を濾過し、エタノール、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、178g のブロモフェニルカルバゾール誘導体を得た。

このうち 160g をトルエン 1000ml (和光純薬社製脱水溶媒)、エーテル 1000ml (和光純薬社製脱水溶媒) に溶解し、アルゴン雰囲気下 -40℃ でノルマルブチルリチウムヘキサン溶液 (和光純薬社製 1.6M) 420ml を加え、-40℃ から 0℃ で 1 時間攪拌した。次に反応溶液を -70℃ まで冷却し、ほう酸トリイソプロピル (東京化成社製) 340ml をエーテル 500ml (和光純薬社製脱水溶媒) で希釈した溶液を滴下し、-70℃ で 1 時間攪拌した後、室温まで昇温して 6 時間攪拌した。

終夜放置後、反応溶液に 5% 塩酸 350ml を滴下し、室温で 45 分間攪拌した。反応溶液を二層分離した後、有機層を飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を 5 分の 1 程度まで減圧留去後、析出した結晶を濾過し、トルエン-ノルマルヘキサン混合溶媒、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、4-(カルバゾリル-9-イル)フェニルボロン酸 (中間体A) 80g を得た。

【0046】

中間体合成例 2 (3, 4-ビス (カルバゾリル-9-イル) -4-(4-ブロモフェニル)ベンゼン (中間体B) の合成)

1 リットルの三つ口フラスコに 3 N 塩酸 140ml 及び 4-ブロモ-5-ヨードアニリン 20g (アルドリッチ社製) を入れ、そこに亜硝酸ナトリウム 5.1g (和光純薬社製) を 30ml の純水に溶解したものを滴下し、その後 1 時間攪拌した。

次にヨウ化カリウム 100g (和光純薬社製) を 300ml の純水に溶解したものを滴下し、3 時間攪拌した。

反応終了後、塩化メチレンで抽出し、亜硫酸水素ナトリウム 1g を加え分液し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した残渣をシリカゲルカラムで精製したところ、17.1g の 3, 4-ジヨードブロモベンゼンを得た。

このうちの 8.2g と中間体A 12.1g、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 0.9g (東京化成社製) を入れ、そこに 2 M 炭酸ナトリウム水溶液 42ml と DME (ジメトキシエタン) 80ml (関東化学社製) の混合溶液を加え、90℃ で 10 時間加熱還流した。

反応終了後、室温になるまで放置し、濾過を行い、結晶を DME、水、メタノールの順に洗浄し、乾燥したところ、1, 2-ビス (カルバゾリル-9-イル) -4-(4-ブロモフェニル)ベンゼン (中間体B) 3.4g を得た。

【0047】

中間体合成例 3 (3, 5-ジフェニルフェニルボロン酸 (中間体C) の合成)

2, 4, 6-トリブロモアニリン 150g (アルドリッチ社製) に水 2.2 リットルと濃塩酸 2.2 リットルを加え、室温で 30 分間攪拌した。そして 0℃ まで冷却後、亜硝酸ナトリウム 60g (和光純薬社製) の水 120ml 溶液を 5℃ 以下で滴下した。滴下後 5℃ 以下で 1 時間攪拌し、ヨウ化カリウム 150g (和光純薬社製) の水 150ml 溶液を 5℃ 以下にて滴下した。5℃ 以下で 1 時間攪拌後、析出した結晶を濾取子、水洗、乾燥し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して、165g の 2, 4, 6-トリブロモヨードベンゼンを得た。

このうち 160g を脱水 THF 1.6 リットル (和光純薬社製) に溶解し、2 M のフェニルマグネ

シウムブロマイド635ml (和光純薬社製) を注入し、2時間還流した。10℃まで冷却後、1M塩酸水溶液800mlを滴下し、有機層を飽和食塩水500mlで洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、減圧下溶媒を留去し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製して60gの3, 5-ジフェニルプロモベンゼンを得た。

このうち10.0g(32mmol)をトルエン50ml、エーテル50mlに溶解し、アルゴン雰囲気下-16~-42℃でノルマルブチルリチウムヘキサン溶液(1.6M) 27ml(42mmol)を加え、-42℃から0℃で1時間攪拌した。次に反応溶液を-70℃まで冷却し、ホウ酸トリイソプロピル22ml(97mmol)をエーテル25mlに希釈した溶液を滴下し、-70℃で1時間攪拌した後、室温まで昇温して6時間攪拌した。更に反応溶液に5%塩酸70mlを滴下した後、室温で45分間攪拌した。反応溶液を二層分離した後、有機層を3%塩酸、飽和食塩水で順次洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。有機溶媒を5分の1程度まで減圧留去後、ノルマルヘキサン10mlを加え、析出した結晶を濾過し、トルエン-ノルマルヘキサン混合溶媒、ノルマルヘキサンで順次洗浄し、3, 5-ジフェニルフェニルボロン酸(中間体C) 7.0g(収率78%)を得た。

【0048】

合成例1(化合物(A-1))の合成

中間体B 1.0g、フェニルボロン酸0.2g(東京化成社製)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.1g(東京化成社製)を入れ、そこに2M炭酸ナトリウム水溶液4mlとDME 7ml(関東化学社製)の混合溶液を加え、90℃で10時間加熱還流した。

反応終了後、室温になるまで放置し、濾過を行い、結晶をDME、水、メタノールの順に洗浄し、乾燥した。さらにそれをカラムクロマトグラフィーによって精製し、0.72gの白色粉末を得た。このFD-MS(フィールドディソープションマスペクトル)を測定したところ、 $C_{48}H_{32}N_2=636$ に対し、 $m/z=636$ のピークが得られたので、これを化合物(A-1)と同定した(収率73%)。

【0049】

合成例2(化合物(A-10))の合成

中間体B .0g、中間体C .45g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.1g(東京化成社製)を入れ、そこに2M炭酸ナトリウム水溶液4mlとDME 7ml(関東化学社製)の混合溶液を加え、90℃で10時間加熱還流した。

反応終了後、室温になるまで放置し、濾過を行い、結晶をDME、水、メタノールの順に洗浄し、乾燥した。さらにそれをカラムクロマトグラフィーによって精製し、0.82gの白色粉末を得た。このFD-MSを測定したところ、 $C_{60}H_{40}N_2=788$ に対し、 $m/z=789$ のピークが得られたので、これを化合物(A-10)と同定した(収率67%)。

【0050】

合成例3(化合物(A-19))の合成

中間体B .0g、中間体A .48g、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0) 0.1g(東京化成社製)を入れ、そこに2M炭酸ナトリウム水溶液4mlとDME 7ml(関東化学社製)の混合溶液を加え、90℃で10時間加熱還流した。

反応終了後、室温になるまで放置し、濾過を行い、結晶をDME、水、メタノールの順に洗浄し、乾燥した。さらにそれをカラムクロマトグラフィーによって精製し、0.71gの白色粉末を得た。このFD-MSを測定したところ、 $C_{60}H_{39}N_3=801$ に対し、 $m/z=802$ のピークが得られたので、これを化合物(A-19)と同定した(収率57%)。

【0051】

合成例4(化合物(B-10))の合成

1リットルの三つ口フラスコに3N塩酸140ml及び2, 4-ジブロモアニリン17g(アルドリッチ社製)を入れ、そこに亜硝酸ナトリウム5.1g(和光純薬社製)を30mlの純水に溶解したものを滴下し、その後1時間攪拌した。

次に、ヨウ化カリウム100g（和光純薬社製）を300mlの純水に溶解したものを滴下し、3時間攪拌した。

反応終了後、塩化メチレンで抽出し、亜硫酸水素ナトリウム1gを加え分液し、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した残渣をシリカゲルカラムで精製したところ、10.3gの1, 3-ジブロモ-4-ヨードベンゼンを得た。

このうちの8.0gと中間体C 0.0g、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.75g（東京化成社製）を入れ、そこに2M炭酸ナトリウム水溶液35mlとDME（ジメトキシエタン）64ml（関東化学社製）の混合溶液を加え、90℃で10時間加熱還流した。

反応終了後、室温になるまで放置し、濾過を行い、結晶をDME、水、メタノールの順に洗浄し、乾燥したところ、ジブロモ体10.1gを得た。

このうちの9.5gと中間体A 12.1g、テトラキス（トリフェニルホスフィン）パラジウム（0）0.9g（東京化成社製）を入れ、そこに2M炭酸ナトリウム水溶液42mlとDME 80ml（関東化学社製）の混合溶液を加え、90℃で10時間加熱還流した。

反応終了後、室温になるまで放置し、濾過を行い、結晶をDME、水、メタノールの順に洗浄し、乾燥した。さらにそれをカラムクロマトグラフィーによって精製し、6.9gの白色粉末を得た。このFD-MSを測定したところ、 $C_{60}H_{40}N_2 = 788$ に対し、 $m/z = 789$ のピークが得られたので、これを化合物（B-10）と同定した（収率44%）。

【0052】

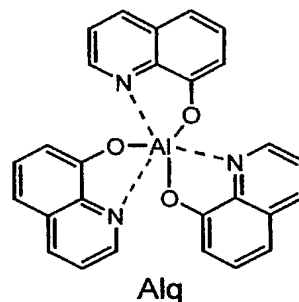
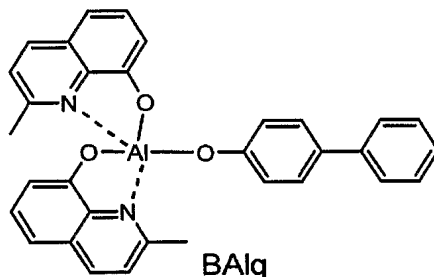
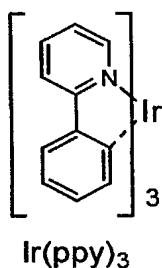
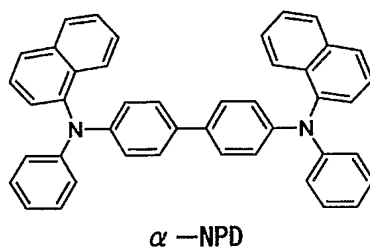
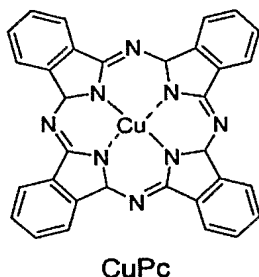
実施例1（有機EL素子の作製：緑色発光）

25mm×75mm×0.7mm厚のITO透明電極付きガラス基板をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極付きガラス基板を真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極が形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚10nmの下記銅フタロシアニン膜（以下「CuPc膜」と略記する。）を成膜した。このCuPc膜は、正孔注入層として機能する。CuPc膜の成膜に続けて、この膜上に膜厚30nmの下記4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル膜（以下「 α -NPD膜」と略記する。）を成膜した。この α -NPD膜は正孔輸送層として機能する。さらに、 α -NPD膜の成膜に続けてこの α -NPD膜上に膜厚30nmの上記化合物（A-1）をホスト材料として蒸着し発光層を成膜した。同時にりん光発光性の下記Ir金属錯体ドーパントとしてトリス（2-フェニルピリジン）Ir（以下「Ir（ppy）₃」と略記する。）を添加した。発光層中におけるIr（ppy）₃の濃度は5重量%とした。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmの下記（1, 1'-ビスフェニル）-4-オラート）ビス（2-メチル-8-キノリノラート）アルミニウム（以下、「BALq膜」と略記する。）を成膜した。このBALq膜は正孔障壁層として機能する。さらにこの膜上に膜厚40nmの下記8-ヒドロキシキノリンのアルミニウム錯体（以下、「Alq膜」と略記する。）を成膜した。このAlq膜は電子注入層として機能する。この後ハロゲン化アルカリ金属であるLiFを0.2nmの厚さに蒸着し、次いでアルミニウムを150nmの厚さに蒸着した。このAl/LiFは陰極として働く。このようにして有機EL素子を作製した。

この素子について、通電試験を行なったところ、電圧5.7V、電流密度0.26mA/cm²にて、発光輝度99cd/m²の緑色発光が得られ、色度座標は（0.32, 0.61）、発光効率は38.7cd/Aであった。また、この素子を初期輝度5000cd/m²にて定電流駆動させ、輝度2500cd/m²まで半減する時間は622時間であった。さらに、耐熱試験として、105℃環境条件において通電し、耐熱通電発光時間を測定したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する緑色発光が得られることを確認した。これらの結果を表1に示す。

【0053】

【化 12】



【0054】

実施例 2～4 (有機 EL 素子の作製: 緑色発光)

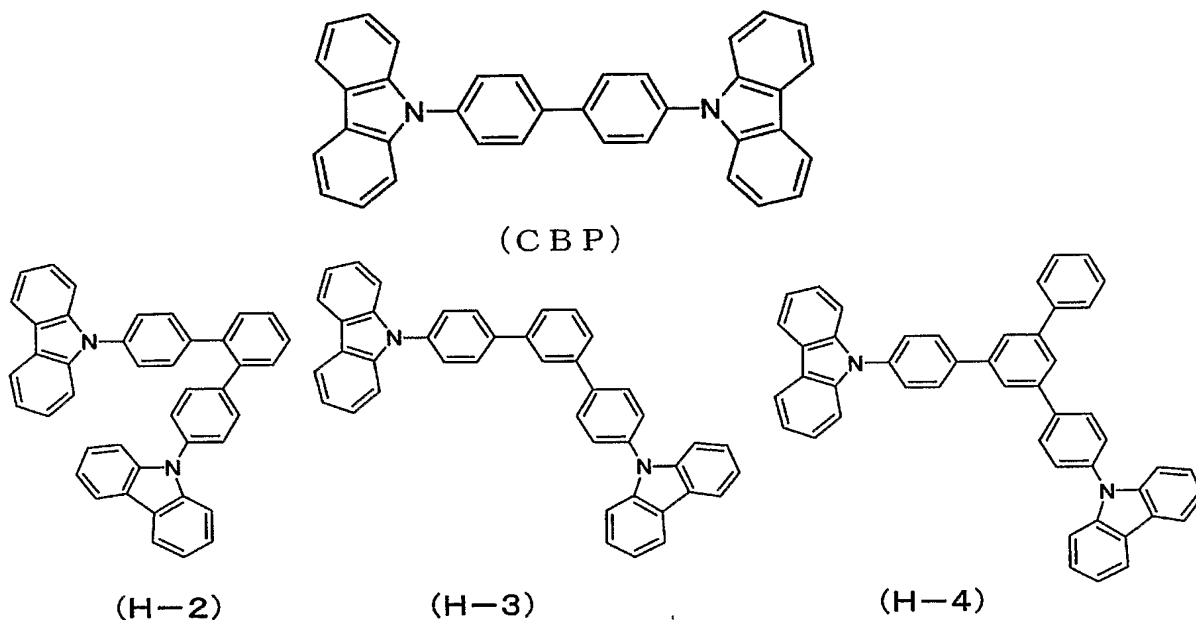
実施例 1 において、発光層のホスト材料として化合物 (A-1) に代えて、表 1 に記載の化合物を用いたこと以外は同様の方法で有機 EL 素子を作製し、実施例 1 と同様に電圧、電流密度、輝度、発光効率、色度、輝度半減寿命、耐熱通電発光時間を測定し表 1 に示した。

【0055】

比較例 1～4 (有機 EL 素子の作製: 緑色発光)

実施例 1 において、発光層のホスト材料として化合物 (A-1) に代えて、表 1 に記載の下記化合物を用いたこと以外は同様の方法で有機 EL 素子を作製し、実施例 1 と同様に電圧、電流密度、輝度、発光効率、色度、輝度半減寿命、耐熱通電発光時間を測定し表 1 に示した。

【化13】



【0056】

【表1】

表 1

	発光層の ホスト材料	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光 効率 (cd/A)	色度座標 (x,y)	輝度半減 寿命(時間) 初期輝度 5000(cd/m ²)	耐熱通電 発光時間 (時間)
実施例1	A-1	5.7	0.26	99	38.7	(0.32,0.61)	622	500超
実施例2	A-10	5.4	0.26	104	39.4	(0.32,0.61)	858	500超
実施例3	A-19	5.3	0.25	102	40.4	(0.32,0.61)	792	500超
実施例4	B-10	5.6	0.23	98	43.1	(0.32,0.61)	907	500超
比較例1	CBP	5.4	0.31	101	32.6	(0.32,0.61)	405	4
比較例2	H-2	5.4	0.32	103	32.2	(0.32,0.61)	357	160
比較例3	H-3	5.6	0.30	99	33.0	(0.32,0.61)	429	200
比較例4	H-4	5.5	0.30	104	35.1	(0.33,0.61)	430	400

表1に示したように本発明の化合物を用いた有機EL素子は、高効率で長寿命かつ高耐熱な緑色発光が得られる。

【0057】

実施例5 (有機EL素子の作製：赤色発光)

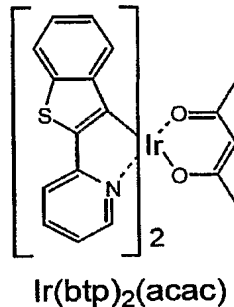
実施例1において、発光層のホスト材料として化合物(A-1)に代えて上記化合物(B-10)を用い、りん光発光性の金属錯体ドーパントとしてIr(ppy)₃に代えて下記ビス(2-ベンゾチエニルピリジン)アセチルアセトナートイリジウム(Ir(btp)₂(acac))を用いたこと以外は同様の方法で有機EL素子を作製した。

この素子について、通電試験を行なったところ、電圧7.4V、電流密度2.3mA/cm²にて、発光輝度100cd/m²の赤色発光が得られ、色度座標は(0.66, 0.32)、発光効率は4.3cd/Aであった。また、この素子を初期輝度500cd/m²にて定電流駆動させ、輝度250cd/m²まで半減する時間は1742時間であった。さらに、耐熱試験として、105℃環境条件において通電し、耐熱通電発光時間を測定したところ、通電後500時間経過した後でも、十分な発光輝度を有する赤色発光が得られ

ることを確認した。これらの結果を表 2 に示す。

【0058】

【化14】



【0059】

実施例 6（有機 EL 素子の作製：赤色発光）

実施例 5 において、発光層のホスト材料として化合物（B-10）に代えて上記化合物（A-19）を用いたこと以外は同様の方法で有機 EL 素子を作製し、実施例 5 と同様に電圧、電流密度、輝度、発光効率、色度、輝度半減寿命、耐熱通電発光時間を測定し表 2 に示した。

【0060】

比較例 5（有機 EL 素子の作製：赤色発光）

実施例 5 において、発光層のホスト材料として化合物（B-10）に代えて上記化合物（CBP）を用いたこと以外は同様の方法で有機 EL 素子を作製し、実施例 5 と同様に電圧、電流密度、輝度、発光効率、色度、輝度半減寿命、耐熱通電発光時間を測定し表 2 に示した。

比較例 6～7（有機 EL 素子の作製：赤色発光）

実施例 5 において、発光層のホスト材料として化合物（B-10）に代えて、表 2 に記載の上記化合物（H-3）、（H-4）を用いたこと以外は同様の方法で有機 EL 素子を作製し、実施例 5 と同様に電圧、電流密度、輝度、発光効率、色度、輝度半減寿命、耐熱通電発光時間を測定し表 2 に示した。

【0061】

【表 2】

表 2

	発光層の ホスト材料	電 圧 (V)	電流密度 (mA/cm ²)	輝度 (cd/m ²)	発光 効率 (cd/A)	色度座標 (x,y)	輝度半減 寿命(時間) 初期輝度 500(cd/m ²)	耐熱通電 発光時間 (時間)
実施例 5	B-10	7.4	2.3	100	4.3	(0.66,0.32)	1742	500 超
実施例 6	A-19	7.0	1.7	101	6.0	(0.66,0.32)	1160	500 超
比較例 5	CBP	7.3	4.3	98	2.3	(0.65,0.33)	451	2
比較例 6	H-3	7.3	3.5	103	2.9	(0.66,0.32)	769	180
比較例 7	H-4	7.2	3.0	100	3.3	(0.66,0.32)	842	340

表 2 に示したように本発明の化合物を用いた有機 EL 素子は、高効率で長寿命かつ高耐熱な赤色発光が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0062】

以上詳細に説明したように、本発明の一般式（1）で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を利用すると、発光効率が高く、耐熱性に優れ、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子が得られる。このため、本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子は、各種電子機器の光源等として極めて有用である。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 発光効率が高く、耐熱性に優れ、長寿命である有機エレクトロルミネッセンス素子用材料及び有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】 立体障害の大きい特定構造の化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料、及び、陰極と陽極間に少なくとも発光層を有する一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも一層が、前記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 7 6 0 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 8 3 6 4 6]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

氏 名

出光興産株式会社